

(19) JAPAN PATENT OFFICE (JP)

(12) Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A)

(11) Japanese Patent Laid-Open No. 2002-60641

(43) Laid-Open Date: February 26, 2002

Request for Examination: Not requested yet

Number of Claims: 4 (total 4 pages)

(21) Patent Application No. 2000-246686

(22) Patent Application Filing Date: August 16, 2000

(71) Applicant: 000002060

SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

6-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo.

(72) Inventor:

Tomoyoshi Furuhata

c/o Silicone Electronics Materials Research Center, Shin-Etsu Chemical
Co., Ltd, of 1-10, Ohaza Hitomi, Matsuida-machi, Usui-gun, Gunma-ken.

(72) Inventor:

Hideto Kato

c/o Silicone Electronics Materials Research Center, Shin-Etsu Chemical
Co., Ltd, of 1-10, Ohaza Hitomi, Matsuida-machi, Usui-gun, Gunma-ken.

(74) Agent:

Takashi Kojima (two others)

(54) [TITLE OF THE INVENTION]

COMPOSITION FOR A FINE PATTERN FORMING MATERIAL

(57) [ABSTRACT]

[Solving Means]

A composition for a fine pattern forming material contains a water-soluble high-molecular compound, and a water-soluble crosslinking agent which induces a crosslinking reaction in the presence of an acid, wherein the composition generates a water-insoluble product in the presence of an acid, and the composition has pH (hydrogen-ion exponent) of 4.0-7.0.

[Effects]

A composition for a fine pattern forming material of the invention excels in storage-stability.

[Scope of Claim for a Patent]

[Claim 1]

A composition for a fine pattern forming material, comprising: a water-soluble high-molecular compound; and a water-soluble crosslinking agent which induces a crosslinking reaction in the presence of an acid, wherein the composition for a fine pattern forming material generates a water-insoluble product in the presence of an acid, and has pH (hydrogen-ion exponent) of 4.0-7.0.

[Claim 2]

A composition for a fine pattern forming material, comprising: a water-soluble high-molecular compound; and a compound which comprises one condensation methylol group per molecule, wherein the composition for a fine pattern forming material generates a water-insoluble product in the presence of an acid, and has pH (hydrogen-ion exponent) of 4.0-7.0.

[Claim 3]

A composition for a fine pattern forming material, comprising: a water-soluble high-molecular compound; and a heterocyclic alcohol, wherein the composition for a fine pattern forming material generates a water-insoluble product in the presence of an acid, and has pH (hydrogen-ion exponent) of 4.0-7.0.

[Claim 4]

The composition for a fine pattern forming material according to any one of claims 1-3, wherein the pH of the composition is controlled by using a water-soluble basic compound.

*** NOTICES ***

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the detailed pattern formation ingredient constituent which produces a nonaqueous solubility compound by existence of an acid.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the field of hard disk drive equipment, an approach spacing of line breadth forms various, very small metal plating patterns 0.5 micrometers or less with high degree of accuracy is desired with improvement in the recording density. Generally, after formation of a detailed plating pattern uses as a mask the resist pattern which formed the resist pattern with the photolithography technique and was formed after that and forms the plating film by the electrolysis galvanizing method or the nonelectrolytic plating method on [various] a substrate metal membrane, it is performed by the approach etching removes the resist film.

[0003] On the other hand, also in the field of a semiconductor device, extraordinary detailed-ization is demanded also of the Rhine & tooth-space size or hole opening size of a resist pattern with the high integration. Generally, formation of the detailed pattern in a semi-conductor manufacture process uses as a mask the resist pattern which formed the resist pattern with the photolithography technique and was formed after that, and is performed by the approach etching removes various substrate film.

[0004] Also in which field, in order to form a detailed etching pattern or a plating pattern, the photolithography technique for obtaining the detailed pattern of a resist serves as an important key.

[0005] And in order to attain the demand to detailed-izing of this resist pattern, with the high resolution-ized technique, research of the exposing method which incorporated super resolution techniques, such as mask techniques, such as deformation lighting technology and a phase shift method, corresponding to a raise in NA or short-wavelength-izing is done. On the other hand, also in the resist ingredient, although progress into the ingredient which can respond to a chemistry magnification process from the novolak ingredient of g line and i line is achieved with short-wavelength-izing of the light source, in detailed-ization of a resist pattern, the limitation is generated by constraint of exposure wavelength.

[0006] therefore, the tooth-space section or the hole section of a resist pattern obtained by the conventional exposure technique -- further -- **** -- it considers as the ingredient [-izing / an ingredient] and there is a detailed pattern formation ingredient currently indicated by JP,10-73927,A in the field of a semiconductor device manufacture process. However, with this ingredient, a problem may be in the preservation stability of that ingredient itself by there being possibility that pH (hydrogen ion exponent) value will become small, therefore using the unstable compound for the acid as a constituent.

[0007] This invention was made in order to improve the above-mentioned situation, and it aims at offering the detailed pattern formation ingredient constituent excellent in preservation stability.

[0008]

[The means for solving a technical problem and the gestalt of implementation of invention] That the above-mentioned purpose should be attained, in the detailed pattern formation ingredient constituent which produces a nonaqueous solubility compound by existence of an acid, this invention person paid his attention to pH (hydrogen ion exponent) of a system in order to hold long-term preservation stability. Consequently, (i) water soluble polymer compound and the water-soluble cross linking agent which produces crosslinking reaction by existence of an acid are contained. The detailed pattern formation ingredient constituent which produces a nonaqueous solubility product by existence of an acid, (ii) A water soluble polymer compound and the compound which has one condensation nature methylol radical in 1 molecule are contained. In the detailed pattern formation ingredient constituent which contains the detailed pattern formation ingredient constituent which produces a nonaqueous solubility product by existence of an acid and (iii) a water soluble polymer compound, and heterocycle type alcohol, and produces a nonaqueous solubility product by existence of an acid By setting pH (hydrogen ion exponent) to 4.0-7.0, the detailed pattern formation ingredient constituent found out holding long-term preservation stability. Moreover, it came to make a header and this invention for it being suitable to adjust pH by using a water-soluble basicity compound.

[0009] Hereafter, in the detailed pattern formation ingredient constituent (i) which produces a nonaqueous solubility compound per this invention and also by existence of the acid which will be used by this invention if it explains in detail - (iii), one sort or two sorts or more of mixture of polyvinyl alcohol, water-soluble cellulose ether, polyacrylic acid, a polyvinyl acetal, a polyvinyl pyrrolidone, polyethyleneimine, polyethylene oxide, a styrene-maleic-anhydride copolymer, a polyvinyl amine, the poly allylamine, and oxazoline radical content water soluble resin is desirable as a water soluble polymer compound. Moreover, otherwise [the above-mentioned water soluble polymer compound], if it is a high molecular compound water-soluble by the copolymerization object by two or more kinds of the above-mentioned water soluble polymer compounds, there will be especially no limit.

[0010] Next, as a water-soluble cross linking agent which produces crosslinking reaction by existence of the acid in the above-mentioned constituent (i), one sort or two sorts or more of mixture of amino resin derivatives, such as a melamine derivative, a urea derivative, and a glycoluril derivative, is used suitably.

[0011] Specifically, amino resin derivatives, such as a glycoluril derivative whose methylol radical contents, such as urea derivatives, such as a melamine derivative whose methylol radical contents, such as a hexa methylol melamine, are 4-6 per molecule, and a dimethylolurea, and tetra-methylol glycoluril, are 3-4 per molecule, etc. are mentioned. As for the loadings, water-soluble cross linking agent:water soluble polymer compound =1:100-2:1, especially 1:10-1:1 are desirable as a weight ratio.

[0012] Moreover, as a compound which has one condensation nature methylol radical, 2-furans methanol, 3-furans methanol, N-methylol acrylamide, and N-methylol methacrylamide are mentioned into 1 molecule of the above-mentioned constituent (ii), for example. Moreover, if it is the compound which changes the condensation reaction other than the above-mentioned furan methanols or N-methylol amides from lifting water solubility to nonaqueous solubility between dyad, there will be no limit. The compound:water soluble polymer compound with which the loadings have one condensation nature methylol radical in 1 molecule as a weight ratio = 1:100-3:1, especially 1:10-1:2 are desirable.

[0013] Furthermore, as heterocycle type alcohol of the above-mentioned constituent (iii), dioxane

diols, such as 1,4-dioxane -2, 3-diol, 5-methyl-1,4-dioxane -2, 3-diol, 5, 6-dimethyl-1,4-dioxane -2, and 3-diol, are mentioned, for example. Moreover, if it is alcohol which changes the bottom dehydration of existence of an acid other than the above-mentioned heterocycle type alcohol from lifting water solubility to nonaqueous solubility, there will be no limit. As for the loadings, heterocycle type alcoholic:water soluble polymer compound =1:100-2:1, especially 1:10-1:1 are desirable as a weight ratio.

[0014] Moreover, water-soluble plasticizers, such as ethylene glycol, can be added to the detailed pattern formation ingredient constituent (i) which produces a nonaqueous solubility compound by existence of the acid used by this invention - (iii). The same water solubility surfactant, such as Fluorad [sake / on a membrane formation disposition] by the three em company, can also be added.

[0015] Especially if the various additives of a water soluble polymer, a constituent (i) - (iii) are dissolved as a solvent, it will not be limited to the detailed pattern formation ingredient constituent (i) which produces a nonaqueous solubility compound by existence of the acid used by this invention - (iii). As this solvent, mixed solvents, such as a mixed solvent of water-soluble organic solvents, such as pure water, pure water, the mixed solvent of alcohol, such as a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, and pure water, gamma-butyrolactone, or N-methyl pyrrolidone, pure water, alcohol, gamma-butyrolactone, or N-methyl pyrrolidone, etc. can be used.

[0016] The detailed pattern formation ingredient constituent (i) which produces a nonaqueous solubility compound by existence of the acid used by this invention - (iii) are characterized by pH (hydrogen ion exponent) being 4.0-7.0. As a compound for adjusting pH in that case, a water-soluble basicity compound can be used preferably. As a water-soluble basicity compound for adjusting pH, a water-soluble basic compound may be used among water-soluble amines, such as fatty amines of the 1st class besides the nitrogen-containing compound which has hydroxyls, such as triethanolamine, the 2nd class, and the 3rd class, hybrid amines, aromatic amine, and heterocycle amines, the nitrogen-containing compound which has a carboxyl group, the nitrogen-containing compound which has a sulfonyl group, the nitrogen-containing compound which has a hydroxyphenyl radical, an alcoholic nitrogen-containing compound, an amide derivative, an imide derivative, etc. In these, triethanolamine is especially desirable.

[0017] In case pH is adjusted, if the value of pH is smaller than 4.0, a detailed pattern formation ingredient constituent will react gradually, a nonaqueous solubility compound generates, and if preservation stability is bad and larger than 7.0, -izing of the tooth-space section or the hole section of a resist pattern may not be able to be carried out [****] further.

[0018]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0019] [Example 1 of comparison] polyvinyl-acetal 10g, 80g [of pure water], and isopropyl alcohol 10g and tetra-hydroxymethyl glycoluril 10g were added, churning mixing was carried out at the room temperature for 6 hours, and about 10% of tetra-hydroxymethyl glycoluril water solution (pH=2.8) was obtained.

[0020] Triethanolamine was dropped at 10g of water solutions obtained in the example 1 of the [example 2 of comparison] comparison, and the water solution adjusted to pH=3.8 was obtained.

[0021] Triethanolamine was dropped at 10g of water solutions obtained in the example 1 of a [example 1] comparison, and the water solution adjusted to pH=4.1 was obtained.

[0022] [Example 3 of comparison] hydroxypropyl-methylcellulose 5g, 95g [of pure water], and N-methylol acrylamide 10g was added, churning mixing was carried out at the room temperature for 6 hours, and the water solution (pH=3.5) was obtained.

[0023] Triethanolamine was dropped at 10g of water solutions obtained in the example 3 of a

[example 2] comparison, and the water solution adjusted to pH=5.5 was obtained.

[0024] Triethanolamine was dropped at 10g of water solutions obtained in the example 3 of a [example 3] comparison, and the water solution adjusted to pH=6.7 was obtained.

[0025] 88-mol polyvinyl alcohol 10g [% of] and 80g of pure water, isopropyl alcoholg [10] and 5, 6-dimethyl-1,4-dioxane -2, and 3-diol 2g was added whenever [[example 4 of comparison] saponification], churning mixing was carried out at the room temperature for 6 hours, and about 2% of 5 and 6-dimethyl-1,4-dioxane -2, and 3-diol water solution (pH=3.2) were obtained.

[0026] Triethanolamine was dropped at 10g of water solutions obtained in the example 4 of a [example 4] comparison, and the water solution adjusted to pH=4.2 was obtained.

[0027] Triethanolamine was dropped at 10g of water solutions obtained in the example 4 of a [example 5] comparison, and the water solution adjusted to pH=6.8 was obtained.

[0028] Next, the storage stability trial at 30 degrees C of the water solution obtained in the above-mentioned example and the example of a comparison was performed. A result is shown in Table 1.

[0029]

[Table 1]

	p H (水素イオン指数)	ゲル化するまでの日数
比較例 1 の水溶液	2 . 8	1 0
比較例 2 の水溶液	3 . 8	1 8
実施例 1 の水溶液	4 . 1	9 0 <
比較例 3 の水溶液	3 . 5	2 5
実施例 2 の水溶液	5 . 5	9 0 <
実施例 3 の水溶液	6 . 7	9 0 <
比較例 4 の水溶液	3 . 2	2 0
実施例 4 の水溶液	4 . 2	9 0 <
実施例 5 の水溶液	6 . 8	9 0 <

[0030]

[Effect of the Invention] The detailed pattern formation ingredient constituent of this invention is excellent in preservation stability.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-60641
(P2002-60641A)

(43) 公開日 平成14年 2 月26日 (2002. 2. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 L 101/14		C 0 8 L 101/14	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/1575		C 0 8 K 5/1575	5 D 1 1 2
G 1 1 B 5/84		G 1 1 B 5/84	Z 5 D 1 2 1
7/26	5 0 1	7/26	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-246686(P2000-246686)

(22) 出願日 平成12年 8 月16日 (2000. 8. 16)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 降▲旗▼ 智欣

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 加藤 英人

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細パターン形成材料組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 水溶性高分子化合物と酸の存在により架橋反応を生じる水溶性架橋剤とを含有し、酸の存在により非水溶性生成物を生じる微細パターン形成材料組成物において、p H (水素イオン指数) が 4. 0 ~ 7. 0 であることを特徴とする微細パターン形成材料組成物。

【効果】 本発明の微細パターン形成材料組成物は、保存安定性に優れたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性高分子化合物と酸の存在により架橋反応を生じる水溶性架橋剤とを含有し、酸の存在により非水溶性生成物を生じる微細パターン形成材料組成物において、pH（水素イオン指数）が 4.0～7.0 であることを特徴とする微細パターン形成材料組成物。

【請求項 2】 水溶性高分子化合物と 1 分子中に 1 つの縮合性メチロール基を有する化合物とを含有し、酸の存在により非水溶性生成物を生じる微細パターン形成材料組成物において、pH（水素イオン指数）が 4.0～7.0 であることを特徴とする微細パターン形成材料組成物。

【請求項 3】 水溶性高分子化合物と複素環式アルコールとを含有し、酸の存在により非水溶性生成物を生じる微細パターン形成材料組成物において、pH（水素イオン指数）が 4.0～7.0 であることを特徴とする微細パターン形成材料組成物。

【請求項 4】 水溶性塩基性化合物を用いることによって pH を調整することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の微細パターン形成材料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸の存在により非水溶性化合物を生じる微細パターン形成材料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、ハードディスクドライブ装置の分野において、その記録密度の向上に伴い、線幅の間隔が 0.5 μm 以下の極めて小さい各種金属めっきパターンを高精度で形成する方法が望まれている。一般的に、微細なめっきパターンの形成はフォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後形成したレジストパターンをマスクとし、各種下地金属膜上に電解めっき法あるいは無電解めっき法によりめっき膜を形成した後、レジスト膜をエッチングにより除去する方法により行われている。

【0003】 一方、半導体デバイスの分野においても、その高集積化に伴い、レジストパターンのライン&スペースサイズ又はホール開口サイズにも非常な微細化が要求されている。一般的に半導体製造プロセスにおける微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後形成したレジストパターンをマスクとし、各種下地膜をエッチングにより除去する方法により行われている。

【0004】 いずれの分野においても、微細なエッチングパターン又はめっきパターンを形成するためには、レジストの微細なパターンを得るためのフォトリソグラフィ技術が重要な鍵となる。

【0005】 そして、このレジストパターンの微細化への要求を達成するために、高解像力化技術では、高 NA

化や短波長化に対応して変形照明技術や位相シフト法などのマスク技術等の超解像技術を組み込んだ露光法の研究が行われている。一方、レジスト材料においても、光源の短波長化に伴い、g 線、i 線のノボラック材料から化学増幅プロセスに対応可能な材料への進展が図られているが、露光波長の制約によりレジストパターンの微細化には限界が生じている。

【0006】 そのため、従来の露光技術により得られたレジストパターンのスペース部又はホール部を更に縮小化可能な材料として、半導体装置製造プロセスの分野では、特開平 10-73927 号公報に開示されている微細パターン形成材料がある。しかし、この材料では、pH（水素イオン指数）値が小さくなる可能性があり、従って組成物として酸に不安定な化合物を用いていることにより、その材料自体の保存安定性に問題がある可能性がある。

【0007】 本発明は、上記事情を改善するためになされたもので、保存安定性に優れた微細パターン形成材料組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者は、上記目的を達成すべく、酸の存在により非水溶性化合物を生じる微細パターン形成材料組成物において、長期の保存安定性能を保持するため、系の pH（水素イオン指数）に着目した。その結果、(i) 水溶性高分子化合物と酸の存在により架橋反応を生じる水溶性架橋剤とを含有し、酸の存在により非水溶性生成物を生じる微細パターン形成材料組成物、(ii) 水溶性高分子化合物と 1 分子中に 1 つの縮合性メチロール基を有する化合物とを含有し、酸の存在により非水溶性生成物を生じる微細パターン形成材料組成物、及び (iii) 水溶性高分子化合物と複素環式アルコールとを含有し、酸の存在により非水溶性生成物を生じる微細パターン形成材料組成物において、pH（水素イオン指数）を 4.0～7.0 とすることにより、微細パターン形成材料組成物が長期の保存安定性能を保持することを見出した。また、水溶性塩基性化合物を用いることによって pH を調整することが好適であることを見出し、本発明をなすに至った。

【0009】 以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明で用いられる酸の存在により非水溶性化合物を生じる微細パターン形成材料組成物 (i) ～ (iii) において、水溶性高分子化合物として望ましいのは、ポリビニルアルコール、水溶性セルロースエーテル、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂の 1 種又は 2 種以上の混合物である。また、上記水溶性高分子化合物の他に、上記水溶性高分子化合物の 2

種類以上による共重合物で水溶性の高分子化合物ならば特に制限はない。

【0010】次に、上記組成物(i)における酸の存在により架橋反応を生じる水溶性架橋剤としては、メラミン誘導体、尿素誘導体、グリコールウリル誘導体などのアミノ樹脂誘導体の1種又は2種以上の混合物が好適に用いられる。

【0011】具体的には、ヘキサメチロールメラミン等のメチロール基含有量が1分子当り4~6個のメラミン誘導体、ジメチロール尿素等の尿素誘導体、テトラメチロールグリコールウリル等のメチロール基含有量が1分子当り3~4個のグリコールウリル誘導体などのアミノ樹脂誘導体等が挙げられる。その配合量は、重量比として水溶性架橋剤：水溶性高分子化合物=1：100~2：1、特に1：10~1：1が好ましい。

【0012】また、上記組成物(ii)の1分子中に1つの縮合性メチロール基を有する化合物としては、例えば2-フランメタノール、3-フランメタノール、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドが挙げられる。また上記フランメタノール類又はN-メチロールアミド類の他に、2分子間で縮合反応を起こし水溶性から非水溶性に変化する化合物ならば制限はない。その配合量は、重量比として1分子中に1つの縮合性メチロール基を有する化合物：水溶性高分子化合物=1：100~3：1、特に1：10~1：2が好ましい。

【0013】更に、上記組成物(iii)の複素環式アルコールとしては、例えば1, 4-ジオキササン-2, 3-ジオール、5-メチル-1, 4-ジオキササン-2, 3-ジオール、5, 6-ジメチル-1, 4-ジオキササン-2, 3-ジオール等のジオキササンジオール類が挙げられる。また上記複素環式アルコールの他に、酸の存在下脱水反応を起こし水溶性から非水溶性に変化するアルコールならば制限はない。その配合量は、重量比として複素環式アルコール：水溶性高分子化合物=1：100~2：1、特に1：10~1：1が好ましい。

【0014】また、本発明で用いられる酸の存在により非水溶性化合物を生じる微細パターン形成材料組成物

(i)~(iii)には、エチレングリコールなど水溶性の可塑剤を添加することができる。同じく成膜性向上のためにスリーエム社製のフロラド等の水溶性界面活性剤を添加することもできる。

【0015】本発明で用いられる酸の存在により非水溶性化合物を生じる微細パターン形成材料組成物(i)~(iii)には、溶媒として水溶性高分子と組成物

(i)~(iii)の各種添加剤を溶解するものならば特に限定されない。この溶媒としては、純水、純水とメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールの混合溶媒、純水とγ-ブチロラクトン又はN-メチルピロリドンなどの水溶性有機溶剤の混合溶媒、

純水とアルコールとγ-ブチロラクトン又はN-メチルピロリドンなどの混合溶媒などを用いることができる。

【0016】本発明で用いられる酸の存在により非水溶性化合物を生じる微細パターン形成材料組成物(i)~(iii)は、pH(水素イオン指数)が4.0~7.0であることを特徴とする。その際pHを調整するための化合物としては、水溶性塩基性化合物を好ましく用いることができる。pHを調整するための水溶性塩基性化合物としては、トリエタノールアミン等のヒドロキシル基を有する含窒素化合物のほか、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類等の水溶性アミン類、カルボキシル基を有する含窒素化合物、スルホン基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等のうち水溶性の塩基性化合物を用いてもよい。これらの中で、特にトリエタノールアミンが好ましい。

【0017】pHを調整する際、pHの値が4.0より小さいと微細パターン形成材料組成物が徐々に反応して非水溶性化合物が生成し保存安定性が悪く、また7.0より大きいとレジストパターンのスペース部又はホール部を更に縮小化できない可能性がある。

【0018】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0019】[比較例1] ポリビニルアセタール10g、純水80g、イソプロピルアルコール10g及びテトラヒドロキシメチルグリコールウリル10gを添加し、室温で6時間攪拌混合し、約10%のテトラヒドロキシメチルグリコールウリル水溶液(pH=2.8)を得た。

【0020】[比較例2] 比較例1で得られた水溶液10gにトリエタノールアミンを滴下して、pH=3.8に調整した水溶液を得た。

【0021】[実施例1] 比較例1で得られた水溶液10gにトリエタノールアミンを滴下して、pH=4.1に調整した水溶液を得た。

【0022】[比較例3] ヒドロキシプロピルメチルセルロース5g、純水95g及びN-メチロールアクリルアミド10gを添加し、室温で6時間攪拌混合し、水溶液(pH=3.5)を得た。

【0023】[実施例2] 比較例3で得られた水溶液10gにトリエタノールアミンを滴下して、pH=5.5に調整した水溶液を得た。

【0024】[実施例3] 比較例3で得られた水溶液10gにトリエタノールアミンを滴下して、pH=6.7に調整した水溶液を得た。

【0025】[比較例4] ケン化度88モル%のポリビニルアルコール10g、純水80g、イソプロピルアル

コール10g及び5, 6-ジメチル-1, 4-ジオキサ
ン-2, 3-ジオール2gを添加し、室温で6時間攪拌
混合し、約2%の5, 6-ジメチル-1, 4-ジオキサ
ン-2, 3-ジオール水溶液(pH=3.2)を得た。

【0026】[実施例4] 比較例4で得られた水溶液1
0gにトリエタノールアミンを滴下して、pH=4.2
に調整した水溶液を得た。

【0027】[実施例5] 比較例4で得られた水溶液1*

* 0gにトリエタノールアミンを滴下して、pH=6.8
に調整した水溶液を得た。

【0028】次に、上記実施例、比較例で得られた水溶
液の30℃での貯蔵安定性試験を行った。結果を表1に
示す。

【0029】

【表1】

	pH (水素イオン指数)	ゲル化するまでの日数
比較例1の水溶液	2.8	10
比較例2の水溶液	3.8	18
実施例1の水溶液	4.1	90<
比較例3の水溶液	3.5	25
実施例2の水溶液	5.5	90<
実施例3の水溶液	6.7	90<
比較例4の水溶液	3.2	20
実施例4の水溶液	4.2	90<
実施例5の水溶液	6.8	90<

【0030】

※は、保存安定性に優れたものである。

【発明の効果】本発明の微細パターン形成材料組成物 ※

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AA07W AA07I AB03W AB03I
BE02W BE02I BE06W BE06I
BG01W BG01I BH01W BH01I
BJ00W BJ00I CC18X CC21X
CH02W CH02I CM01W CM01I
EL066 EL106 EP016 FD14X
FD146 FD200 GQ00 HA04
HA05
5D112 AA24 EE06 GA30
5D121 BB11